# **DEUTSCHLAND**



## **DEUTSCHES** PATENT- UND **MARKENAMT**

- BUNDESREPUBLIK @ Übersetzung der europäischen Patentschrift
  - ® EP 0827 226 B 1
  - DE 697 01 432 T 2

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>: H 01 M 8/04 H 01 M 8/10

- ② Deutsches Aktenzeichen:

697 01 432.0 97 202 377.4

- (96) Europäisches Aktenzeichen:
- 30. 7. 1997
- (96) Europäischer Anmeldetag:
- (9) Erstveröffentlichung durch das EPA: 4. 3. 1998
- (97) Veröffentlichungstag

15. 3.2000

- der Patenterteilung beim EPA: (1) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 3. 8. 2000
- ③ Unionspriorität:

702895

26.08.1996 US

(3) Patentinhaber:

General Motors Corp., Detroit, Mich., US

Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80538 München

(84) Benannte Vertragstaaten: DE, FR, GB, IT

② Erfinder:

Meltser, Mark Alexander, Pittsford, New York 14534, US; Grot, Stephen Andreas, Henrietta, New York 14467, US

(4) PEM Brennstoffzelle-Überwachungssystem

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.



97 202 377.4

#### Technischer Bereich

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überwachung von PEM-Brennstoffzellenstapeln, bei dem der Benutzer bei sich verschlechternden Zuständen des Stapels alarmiert wird und/oder automatisch Korrekturmaßnahmen eingeleitet werden, um solchen Zuständen entgegenzuwirken.

Die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika besitzt Rechte an dieser Erfindung gemäß dem Vertrag Nr. DE-AC02-90CH10435, der dem US-Ministerium für Energie übertragen ist.

## Hintergrund der Erfindung

Brennstoffzellen sind als Energiequelle für viele Anwendungen vorgeschlagen worden. Sogenannte PEM-Brennstoffzellen (d.h. Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen) [a.k.a. SPE-Brennstoffzellen (Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen)] weisen potentiell eine hohe Energie und ein niedriges Gewicht auf und sind demgemäß für mobile Anwendungen (beispielsweise Elektrofahrzeuge) geeignet. PEM/SPE-Brennstoffzellen sind in der Technik gut bekannt und umfassen einen "Membran-Elektrode-Aufbau", der einen dünnen protonendurchlässigen Festpolymermembranelektrolyt mit einer Anode auf einer seiner Seiten und einer Kathode auf der entgegengesetzten Seite umfaßt. Der Membran-Elektrode-Aufbau ist zwischen ein Paar elektrisch leitfähiger Elemente geschichtet, die als Stromsammler für die Anode und Kathode dienen und geeignete Kanäle und/oder Öffnungen darin enthalten, um die gasförmigen Reaktanden der Brennstoffzelle über die Oberflächen der jeweiligen Anoden- und Katho-



denkatalysatoren zu verteilen. Die Kanäle/Öffnungen für die Reaktanden sind oftmals als "Flußkanäle" bezeichnet. Mehrere einzelne Brennstoffzellen werden üblicherweise miteinander gebündelt, um einen PEM-Brennstoffzellenstapel zu bilden.

PEM-Brennstoffzellen sind typischerweise H2-O2-Brennstoffzellen, wobei Wasserstoff der Anodenreaktand (d.h. Brennstoff) und Sauerstoff das Kathodenoxidationsmittel ist. Der Sauerstoff kann entweder in reiner Form (d.h. O2) oder Luft (d.h. O2 gemischt mit N2) vorliegen. Die Festpolymermembrane bestehen typischerweise aus Ionenaustauschharzen, wie beispielsweise perfluorierter Sulfonsäure. Ein solches Harz ist NAFION®, das von E.I. DuPont deNemours & Co. vertrieben wird. Derartige Membrane sind in der Technik gut bekannt und sind u.a. in den U.S. Patenten 5,272,017 und 3,134,697 und in Journal of Power Sources, Band 29 (1990), Seiten 367-387, beschrieben. Die Anode und Kathode selbst umfassen typischerweise fein unterteilte Kohlenstoffpartikel, sehr fein unterteilte katalytische Partikel, die auf den Innen- und Außenflächen der Kohlenstoffpartikel gelagert sind, und protonenleitfähiges Harz, das mit den katalytischen Partikeln und Kohlenstoffpartikeln vermischt ist. Ein derartiger Membran-Elektrode-Aufbau und eine derartige Brennstoffzelle ist in dem U.S. Patent 5,272,017 beschrieben, das am 21. Dezember 1993 erteilt und auf den Anmelder der vorliegenden Erfindung übertragen wurde.

Die PEM-Brennstoffzellenleistungsfähigkeit kann sich aus einer Anzahl von Gründen verschlechtern, die beispielsweise eine Kohlenmonoxidvergiftung des Anodenkatalysators, eine Flutung der Zellen mit H<sub>2</sub>O und ein unerwünschtes unnützes Leck von gasförmigem Wasserstoff um oder



durch die Protonenaustauschmembran umfassen. In letzterem Fall kann ein H<sub>2</sub>-Einbruch in den Kathodengasstrom im wesentlichen durch drei Mechanismen auftreten, die (1) leckende Dichtungen, (2) einen Schaden (beispielsweise ein Loch oder ein Riß) an der Membran und (3) natürlich auftretendes Ausfließen/Durchsickern durch Nadellöcher/Poren in der Membran umfassen. Ein Transport von gasförmigem Wasserstoff (H<sub>2</sub>) an die Kathodenseite der Membran kann einen unnützen H<sub>2</sub>-Verbrauch, einen Verlust von Zellen-/Stapelwirkungsgraden und einen Abfall der Zellenspannung bewirken. Eine CO-Vergiftung und/oder eine H<sub>2</sub>O-Flutung bewirken einen Abfall der Zellen- und Stapelspannung und der Zellenund Stapelleistungsfähigkeit. Wenn irgendeine dieser Situationen angezeigt wird, ist eine Korrektur erforderlich, um eine irreversible Zellen/Stapel-Verschlechterung zu verhindern.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überwachung der Leistungsfähigkeit eines Stapels aus PEM-Brennstoffzellen und eine automatische Auslösung von Korrekturmaßnahmen (beispielsweise der Alarmierung des Benutzers und/oder der Einleitung von vorbeugenden Maßnahmen), wenn sich die Leistungsfähigkeit auf ein unannehmbares Niveau verschlechtert, wie es beispielsweise infolge einer CO-Vergiftung des Anodenkatalysators, einer Wasserflutung einer oder mehrerer Zellen und/oder eines übermäßigen Wasserstoffeinbruchs in das Kathodengas auftreten kann. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung (1) eine Messung (i) einer Wasserstoffkonzentration in dem Kathodenabgas, (ii) einzelner Zellenspannungen und (iii) einer Gesamtstapelspannung, und (2) einen Vergleich der gemessenen Werte mit vorbestimmten annehmbaren



Referenzwerten, um den Zustand eines PEM-Brennstoffzellenstapels angeben zu können.

Der Stapel umfaßt mehrere einzelne Zellen. Jede Zelle umfaßt (1) eine Protonenaustauschmembran (beispielsweise NAFION®) mit einer Anode und einer Kathode, die an gegenüberliegenden ersten und zweiten Oberflächen der Membran befestigt sind, (2) einen ersten Flußkanal benachbart der Anode zur Durchführung von Wasserstoff in Kontakt mit der Anode, und (3) einen zweiten Flußkanal benachbart der Kathode zur Durchführung eines Sauerstoff mitführenden Gases (vorzugsweise Luft) in Kontakt mit der Kathode. Ein Stapel derartiger Zellen umfaßt eine Abgassammelleitung zur Aufnahme von Kathodenabgas von den verschiedenen zweiten Flußkanälen. Ein Wasserstoffsensor steht mit der Abgassammelleitung in Verbindung, um die Wasserstoffkonzentration in dem Abgas zu messen, und gibt eine Spannung aus, die proportional zum Logarithmus des Verhältnisses der H2-Konzentration zu der O2-Konzentration mal der Massenflußrate des Gases ist. Eine Zellen-/Stapelüberwachungseinrichtung mißt die Gesamtstapelspannung wie auch die einzelnen Zellenspannungen. Es wird eine Anzahl von Messungen, Berechnungen und Vergleichen mit vorbestimmten Referenzwerten durchgeführt, um den Zustand des Stapels bestimmen zu können, und darauf basierend werden Korrekturmaßnahmen durchgeführt, wie beispielsweise die Alarmierung des Benutzers des Stapels hinsichtlich eines bevorstehenden oder voraussichtlichen unerwünschten Zustands/Zuständen, und/oder die automatischen Einleitung vorbeugender Maßnahmen, um einem solchen Zustand bzw. solchen Zuständen entgegenzuwirken.



Eine Ausführungsform der Erfindung ist hauptsächlich auf die Detektion einer unerwünschten Übertragung von H2 in das Kathodenabgas gerichtet. Zu diesem Zweck wird: (1) die Flußrate ds Kathodenabgases bestimmt. (beispielsweise berechnet oder gemessen), (2) die Konzentration von Wasserstoff in dem Abgas (beispielsweise durch den H2-Sensor) gemessen, (3) der Ausgang von dem H2-Sensor, der die Wasserstoffkonzentration in dem Abgas anzeigt, korrigiert, um einen Wasserstoffgehalt zu berücksichtigen, der auf Änderungen in der Abgasflußrate zurückführbar ist, (4) aus dem korrigierten Wasserstoffgehalt die Änderungsrate der Wasserstoffkonzentration bezüglich der Zeit (d.h. dH2/dt) berechnet, (5) die dH2/dt mit einem ersten vorbestimmten Wert verglichen, der die maximal annehmbare Rate eines Anstiegs der Wasserstoffkonzentration in dem Abgas darstellt, (6) ein erstes Signal ausgegeben, wenn die berechnete dH2/dt gleich dem ersten vorbestimmten Wert ist oder diesen überschreitet, (7) die korrigierte Wasserstoffkonzentration dann mit einem zweiten vorbestimmten Wert verglichen, der die maximal annehmbare Gesamtwasserstoffkonzentration in dem Abgas darstellt, (8) ein zweites Signal ausgegeben, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration gleich dem zweiten vorbestimmten Wert ist oder diesen überschreitet, (9) die Gesamtspannung (Vs) über den Zellenstapel gemessen, (10) (gegebenenfalls) die Rate der Abnahme der Stapelspannung bezüglich der Zeit (dVs/dt) berechnet, (11) die Leistungsanforderung an den Stapel gelesen, (12) die Rate der Stapelspannungsabnahme (dVs/dt) korrigiert, um Spannungsänderungen zu berücksichtigen, die auf die Leistungsanforderung an den Stapel zurückführbar sind, (13) die korrigierte Rate der Stapelspannungsabnahme mit einem dritten vorbestimmten Wert verglichen, der der maximal annehmbaren Rate der Abnahme der Stapelspannung entspricht und bezüglich der Leistungsanforderung korrigiert worden ist, (14) ein drittes Signal ausgegeben, wenn die



korrigierte Rate der Stapelspannungsabnahme gleich oder größer als der dritte vorbestimmte Wert ist, und (15) das System automatisch Korrekturmaßnahmen einleiten, wenn die Zustände, die die ersten, zweiten und dritten Signale erzeugen, nebeneinander vorliegen, um die Wasserstoffkonzentration in dem Abgas auf ein annehmbares Niveau zu verringern. Derartige Maßnahmen können eine Auslösung sichtbarer oder hörbarer Alarme für den Stapelbenutzer, damit dieser geeignete Maßnahmen einleitet, oder eine automatische Einleitung vorbeugender Maßnahmen umfassen, wie beispielsweise (a) eine Verringerung des H2-Druckes, (b) eine Erhöhung der Kathodengasflußrate oder des Kathodengasdrucks oder (c) Starten einer vorprogrammierten Stapelabschaltfolge.

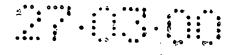
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können auch bestimmte Anzeigeeinrichtungen oder Fortschrittsanzeiger des voraussichtlichen Zustandes des Stapels vorgesehen sein, die automatisch geeignete Maßnahmen auslösen können, um solche Zustände zu bessern, bevor diese ernst werden. Zu diesem Zweck wird: (a) die aus Schritt 3 oben bestimmte korrigierte Wasserstoffkonzentration mit einem vierten vorbestimmten Wert verglichen, der die maximal annehmbare Wasserstoffkonzentration in dem Abgas darstellt, die auf ein natürliches Durchsickern von Wasserstoffgas durch die Membran zurückführbar ist, (b) ein viertes Signal ausgegeben, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration diesen vierten vorbestimmten Wert überschreitet, (c) ein fünftes Signal ausgegeben, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration von Schritt 3 oben kleiner als der zweite vorbestimmte Wert oben ist, (d) eine erste Einzelzellenspannung (V1) einer ersten der Zellen in dem Stapel gemessen und gespeichert, (e) eine zweite Einzelzellenspannung (V2) einer zweiten der Zellen in dem Stapel gemessen, (f) die erste Einzelspannung (V1) von



der zweiten Einzelspannung (V2) subtrahiert, um eine Differenz AV zwischen diesen zu bestimmen, (g) diese Differenz AV mit einem fünften vorbestimmten Wert verglichen, der die maximal annehmbare Spannungsdifferenz zwischen zwei beliebigen Einzelzellen in dem Stapel darstellt, (h) Schritte d-g oben für jede einzelne Zelle in dem Stapel wiederholt; (i) ein sechstes Signal ausgegeben, wenn die Spannungsdifferenz ΔV zwischen zwei beliebigen Zellen in dem Stapel kleiner oder gleich dem fünften vorbestimmten Wert ist, (j) ein siebtes Signal ausgegeben, wenn diese Spannungsdifferenz AV größer als der fünfte vorbestimmte Wert ist, (k) die Aussicht auf ein mögliches / zukünftiges übermäßiges Wasserstoffleck angezeigt, wenn die Zustände, die die vierten, fünften und siebten Signale erzeugen, nebeneinander vorliegen, so daß Korrekturmaßnahmen zur Verbesserung dieses Zustandes mit ausreichend Zeit durchgeführt werden können, um die Angelegenheit zu korrigieren. Wenn die Zustände, die die dritten, fünften und sechsten Signale erzeugen, nebeneinander vorliegen, wird die Aussicht auf irgendeinen anderen möglichen / zukünftigen leistungsverringernden Zustand (beispielsweise Kohlenmonoxid-Vergiftung) angezeigt, so daß Korrekturmaßnahmen zur Verbesserung eines derartigen Zustandes durchgeführt werden können. Derartige Maßnahmen können (1) ein einfaches Alarmieren der Benutzers oder (2) ein Auslösen einer automatischen Abschaltung des Stapels während seiner nächsten Leerlaufperiode umfassen, um die Anode mit O2/Luft zu spülen und damit das CO zu entfernen, oder um die Kathode mit Überschußluft zu spülen, um jegliches daran angesammeltes H2O zu entfernen.

#### Zeichnungskurzbeschreibung

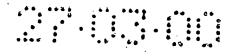
Die Erfindung wird im folgenden nur beispielhaft unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, in welchen:



- Fig. 1 eine schematische Darstellung eines bipolaren PEM-Brennstoffzellenstapels und eines Überwachungssystems dafür ist; und
- Fig. 2 ein logarithmisches Diagramm ist, das den Prozeß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht, der dazu verwendet wird, den Stapelbetrieb zu überwachen und erforderlichenfalls geeignete Korrekturmaßnahmen einzuleiten.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

Fig. 1 zeigt einen Stapel 2 aus einzelnen Brennstoffzellen 4, von denen jede einen Membranelektrodenaufbau 6 umfaßt, der eine protonenleitende Harzmembran 8 mit einer Anode 10 auf einer Oberfläche und einer Kathode 12 auf der gegenüberliegenden Oberfläche aufweist. Ein Kathodenflußkanal 14 ist benachbart der Kathode 12 für einen Fluß eines sauerstoffreichen Gases (d.h. vorzugsweise Luft) in Kontakt mit der Kathode 12 vorgesehen. In ähnlicher Weise ist ein Anodenflußkanal 16 benachbart der Anode 10 für einen Fluß von Wasserstoffbrennstoff in Kontakt mit der Anode 10 vorgesehen. Die Membran 8 umfaßt vorzugsweise ein perfluoriertes Sulfonsäurepolymer, wie beispielsweise NAFION®, das in der PEM-Brennstoffzellentechnik gut bekannt ist. Jede einzelne Zelle ist von der nächsten in dem Stapel durch eine bipolare Platte 18 getrennt, die eine leitfähige Platte (beispielsweise aus Metall, Kohlenstoff, etc.) darstellt und die verschiedenen Zellen voneinander trennt, aber dennoch zuläßt, daß elektrischer Strom direkt von einer Zelle zu der nächsten in einer elektrischen Serienverbindung der verschiedenen Zellen in dem Stapel 2 fließen kann. Die bipolaren Platten 8 besitzen mehrere Rippen oder Vorsprünge



(nicht gezeigt) darauf, um mit der Anode 10 und der Kathode 12 in Eingriff zu treten und Strom von diesen zu sammeln. Die Rippen/Vorsprünge definierten mehrere Nuten oder dergleichen (nicht gezeigt), durch welche das H2 oder O2 fließt. Stirnplatten 20 und 22 beenden den Stapel und definieren die jeweiligen Kathoden- und Anodenflußkanäle für die Endzellen des Stapels. Eine Sammelleitung 24 zur Lieferung von Kathodengas verteilt das Kathodengas (beispielsweise Luft) an die verschiedenen Kathodenflußkanäle 14. In ähnlicher Weise verteilt eine Anodeneinlaßsammelleitung 26 Wasserstoffbrennstoff an die verschiedenen Anodenflußkanäle 16. Eine Wasserstoffabgassammelleitung 28 sammelt ungebrauchten Wasserstoff von den verschiedenen Anodenflußkanälen und führt diesen zur Wiederverwendung zurück an die Einlaßsammelleitung 26. In ähnlicher Weise sammelt eine Kathodenabgassammelleitung 30 Abgas von den Kathodenflußkanälen 14.

Das Kathodenabgas umfaßt Stickstoff, nicht verbrauchten Sauerstoff, Wasser und eine kleine Menge Wasserstoff, die in natürlicher Weise durch die Membran 8 als Ergebnis von Mikroporen oder Stiftlöchern durchsikkert oder ausläuft, die als normales Ergebnis des zur Herstellung der Membran verwendeten Prozesses entstanden sind. Daher ist eine gewisse Menge einer Wasserstoffdurchsickerung durch die Membran zu erwarten und kann toleriert werden. H2-Durchsickerungs-/Auslaufraten von etwa 0,03 std./cc/min/cm² einer Membran mit einer Dicke von 2 mil sind für Zellen mit einer Druckdifferenz über die Membran von 300 kPa nicht unüblich. Ein unerwünschtes Leck von Wasserstoff durch die Membran in den Kathodenflußkanal ist jedoch unzulässig, da dies den Betriebswirkungsgrad des Stapels wesentlich verringert, Wasserstoff unnütz verbraucht und einen Abfall der Zellen-/Stapelspannung bewirkt. Ein uner-

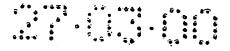


wünschtes Eindringen von gasförmigem Wasserstoff in den Kathodenflußkanal könnte durch einen Riß oder Bruch der Membran oder einfach durch eine Vergrößerung irgendwelcher bereits existierender Poren/Stiftlöcher in der Membran mit der Zeit bewirkt werden. Ähnlicherweise kann auch ein Leck um die Dichtungen in dem Brennstoffstapel eine unerwünschte Übertragung von gasförmigem Wasserstoff in den Kathodenstrom zur Folge haben. In jedem Fall ist es erwünscht, den Stapel zu überwachen, um das H2-Leck zu quantifizieren und, wenn dieses unerwünscht wird, automatisch eine Korrekturmaßnahme einzuleiten. Eine solche Korrekturmaßnahme kann ein einfaches Alarmieren des Benutzers betreffen, der geeignete Maßnahmen unternimmt, oder kann eine automatische Auslösung einer geeigneten Maßnahme (beispielsweise eine Stapelabschaltung) umfassen.

Als Teil des Wasserstoffleckalarmsystems steht ein Wasserstoffsensor 32 mit der Kathodenabgassammelleitung 30 in Verbindung, um die Wasserstoffkonzentration darin zu messen. Der H<sub>2</sub>-Sensor 32 kann ein beliebiger Wasserstoffsensor mit schnellem Ansprechen sein, wie beispielsweise der Sensor, der in dem U.S. Patent Kennard et al 5,472,580 offenbart ist, das am 5. Dezember 1995 erteilt und dem Anmelder der vorliegenden Erfindung übertragen wurde. Ein Spannungsausgangssignal 34 von dem Wasserstoffsensor 32 wird durch dessen Korrektur so angepaßt oder eingestellt, daß berücksichtigt wird, daß annehmbare Wasserstoffkonzentrationsänderungen in dem Kathodenabgas auf Änderungen in der Kathodengasflußrate zurückführbar sind, wie nachstehend detaillierter beschrieben ist. Ein korrigiertes Signal 38 wird zusammen mit einem Ausgang 42 von einer Zellen-/Stapelspannungsüberwachungseinrichtung 44 an eine Systemsteuerung 40 gesandt. Die Zellen-/Stapelspannungsüberwachungs-

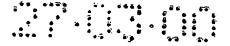


einrichtung 44 umfaßt im wesentlichen einen kombinierten Abtast- und Digitalspannungsmesser, der jede Zelle des Stapels 2 abtastet, wobei die Spannung jeder einzelnen Zelle wie auch die Gesamtspannung des Stapels gelesen wird. Eine solche bevorzugte Überwachungseinrichtung ist ein sogenannter Battery Pack Monitor (BPM), die durch die Delco Electronics Corporation vertrieben wird, um Batteriepakete und einzelne Batteriemodule darin in Elektrofahrzeugen zu überwachen. Solche Überwachungseinrichtungen 44 besitzen im wesentlichen die Form einer auf einem herkömmlichen Allzweck-Digitalcomputer basierenden Steuerung, die so programmiert ist, daß sie einzelne Zellen oder Gruppen von Zellenspannungen wie auch die Gesamtstapelausgangsspannung und den Gesamtstapelausgangsstrom überwachen kann. Demgemäß umfaßt die Überwachungseinrichtung 44 einen üblichen Digitalcomputer mit zugehörigem Festwertspeicher (ROM), einem Lese-Schreibe-Direktzugriffsspeicher (RAM), einem elektrisch programmierbaren Festwertspeicher (EPROM) und Eingangs-/Ausgangs-Abschnitte, die mit den Zellen in dem Stapel in Verbindung stehen, und eine Systemsteuerung 40. Der Festwertspeicher des Digitalcomputers der Steuerung der Überwachungseinrichtung umfaßt die Anweisungen, die erforderlich sind, um die grundsätzlichen Eingangs-/Ausgangs-Anweisungen auszuführen. Der elektrisch programmierbare Festwertspeicher (EPROM) enthält die Anweisungen, die erforderlich sind, die interne Steuerung, Datenbearbeitung und die Kommunikationsalgorithmen der Überwachungseinrichtung selbst auszuführen. Die Zellen-/Stapelspannungsüberwachungseinrichtung 44 steht mit der elektronischen Hauptsteuerung 40 mittels eines geeigneten Kommunikationsnetzwerkprotokolls in Verbindung, von denen in der Technik viele bekannt sind. Ein spezifisches Programm zur Ausführung der Funktionen der Zellen-/Stapelspannungsüberwachungseinrichtung 44 kann durch



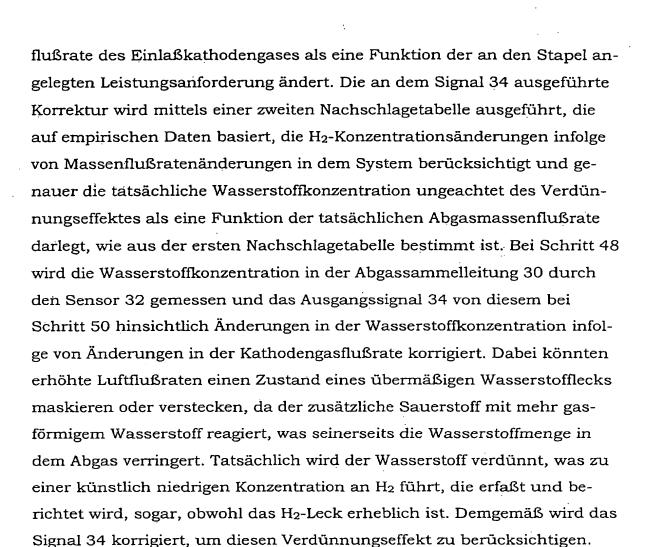
Fachleute unter Verwendung herkömmlicher Informationsverarbeitungssprachen erstellt werden.

Die elektronische Steuerung 40 besitzt die Form einer auf einem herkömmlichen Allzweckdigitalcomputer basierenden Steuerung, die so programmiert ist, daß (1) die Betriebsparameter des Brennstoffzellenstapelsystems bezüglich an das System angelegte Leistungsanforderungen gesteuert wird, und (2) der Zustand des Stapels gemäß der vorliegenden Erfindung diagnostiziert wird. Demgemäß umfaßt die Steuerung 40 einen üblichen Digitalcomputer mit zugehörigem Festwertspeicher (ROM), Lese-Schreibe-Direktzugriffsspeicher (RAM), elektrisch programmierbarem Festwertspeicher (EPROM), elektrisch programmierbarem "Flash"-Speicher, eine Zentralverarbeitungseinheit (CPU) und Eingangs-/Ausgangs-Abschnitte, die Schnittstellen für die Zellen-/Stapelspannungsüberwachungseinrichtung, Wasserstoffsensoren, andere Sensoren und verschiedene Aktuatoren bilden. Eine bevorzugte derartige Steuerung 40 ist ein EDCX-3-Mikrokontroller von der Delco Electronics Corporation. Der Festwertspeicher des Digitalcomputers der Steuerung 40 enthält die Anweisungen, die erforderlich sind, um die grundsätzlichen Eingangs-/Ausgangs-Anweisungen auszuführen. Der elektrisch programmierbare "Flash"-Speicher enthält die Anweisungen, die erforderlich sind, um die Steuerungsalgorithmen auszuführen, die in Fig. 2 dargestellt sind. Der elektrisch programmierbare Festwertspeicher (EPROM) enthält die Kalibrierungskonstanten, mit denen die verschiedenen Zellen-/Stapelbetriebsparameter verglichen werden. Ein spezifisches Programm zur Ausführung der in dem Flußdiagramm von Fig. 2 dargestellten Funktionen kann durch Fachleute unter Verwendung herkömmlicher Informationsverarbeitungssprachen erstellt werden.



Die Steuerung 40 ist so programmiert, daß der in Fig. 2 dargelegte Prozeß ausgeführt werden kann, der ein logisches Diagramm des Prozesses der vorliegenden Erfindung darstellt. Die Steuerung 40 wiederholt den Prozeß in Intervallen von etwa 100 Millisekunden elektronisch immer und immer wieder. Das heißt, es werden alle 100 Millisekunden alle der Schritte, die in Fig. 2 gezeigt und nachstehend beschrieben sind, wiederholt.

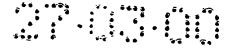
Um den maximalen Gesamtsystemwirkungsgrad (d.h. Brennstoffzellenstapel und Peripheriegeräte, wie beispielsweise Kompressoren, Reformern, Wärmetauschern, etc.) zu erreichen, ändert sich die Flußrate der Einlaßluft abhängig von der Leistungsanforderung an den Stapel. Die Flußrate des Kathodengases in der Abgassammelleitung 30 wird bei Schritt 46 dadurch bestimmt, daß zuerst die Massenflußrate (Gramm/Sekunde) der Luft in der Einlaßsammelleitung 24 gemessen wird und dann basierend auf der Leistungsanforderung an den Stapel (und entsprechender Reaktionsrate in den Zellen) die Massenflußrate des Kathodenabgases in der Abgassammelleitung 30 berechnet wird. Dieses Abgas besitzt weniger O2 als die Einlaßluft, besitzt aber mehr Wasser, wie auch einiges H2, das in den verschiedenen Zellen 4 aufgenommen wurde. Die Massenflußrate wird anstatt in der Abgassammelleitung in der Einlaßsammelleitung gemessen, da die Zusammensetzung des Gases (d.h. Luft) darin konstant ist (d.h. 79% N<sub>2</sub> und 21% O<sub>2</sub>). Zu diesem Zweck kann ein beliebiger kommerziell erhältlicher kalorimetrischer Massenflußratenmesser verwendet werden. Die Massenflußrate des Abgases wird aus der Massenflußrate des Kathodeneinlaßgases mittels einer ersten Nachschlagetabelle bestimmt, deren Werte empirisch bestimmt sind, wobei über eine Serie von Experimenten die Massenflußrate des Abgases bestimmt wird, wenn sich die Massen-



Bei Schritt 52 wird die korrigierte Wasserstoffkonzentration mit einer Kalibrierungskonstante C1 verglichen, die die maximal annehmbare Wasserstoffkonzentration in dem Abgas darstellt, die auf eine zulässige Durchsickerung / einem zulässigen Auslaufen von Wasserstoffgas durch die Membran zurückführbar ist. Die Konstante C1 ist empirisch durch Messung der Normalmenge der H<sub>2</sub>-Durchsickerung / des H<sub>2</sub>-Ausflusses durch

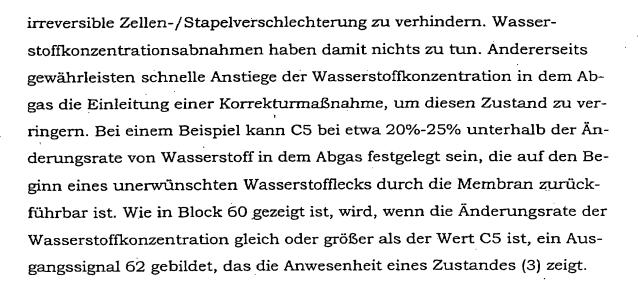
Annehmbare Wasserstoffniveaus in dem Kathodenabgas sind vorzugswei-

se etwas geringer als ungefähr 2 Vol.-%.



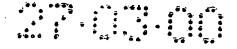
Membrane bestimmt, die Stiftlöcher in verschiedenen Anzahlen und mit verschiedenen Größen aufweisen. C1 hängt von der Zusammensetzung, der Dicke und der Fläche der Membran ab. Daher ändert sich die Konstante C1 von einem Stapel zu dem nächsten. Bei einem Beispiel beträgt die Konstante C1 20 parts per million (Teile pro Million) H2 in dem Abgas (wie korrigiert) für 2 mil dicke NAFION® 112 Membrane mit einer Elektrodenfläche von 500 cm². Wie in Kasten 54 gezeigt ist, wird ein Ausgangssignal 56 erzeugt, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration in dem Abgas C1 überschreitet und angibt, daß ein Zustand (7) mit hoher Wasserstoffkonzentration existiert. Der "Nein"-Pfad, der Schritt 54 verläßt, und die verschiedenen anderen Schritte zeigen lediglich an, daß die vorhergehende Schrittfolge wiederholt wird.

Die H<sub>2</sub>-Konzentration ist nicht ausschließlich allein bestimmend dafür, ob eine bestimmte Art einer Korrekturmaßnahme gerechtfertigt ist. Daher ist es auch erwünscht, die Rate zu bestimmen, mit der sich die Wasserstoffkonzentrationen in dem Abgas ändert (d.h. dH<sub>2</sub>/dt) und insbesondere, ob in dieser Konzentration ein schneller Anstieg stattfindet, der einen Schaden der Membran oder einer Dichtung anzeigt. Demgemäß bestimmt bei Schritt 58 die Steuerung 40 auch die Rate der Wasserstoffkonzentrationsänderung, und bei Schritt 59 vergleicht sie diese mit einer Kalibrierungskonstante C5. Dazu bestimmt die Steuerung 40 den Unterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden H<sub>2</sub>-Konzentrationsablesungen und dividiert diese durch das Zeitintervall zwischen diesen Ablesungen. Die Konstante C5 ist eine subjektive Konstante, die durch den Konstrukteur der Brennstoffzelle basierend auf seiner Wahrnehmung der Ansprech/Reaktionszeit bestimmt ist, die zur Durchführung einer Korrekturmaßnahme erforderlich ist, um einen erheblichen Leistungsverfall oder eine

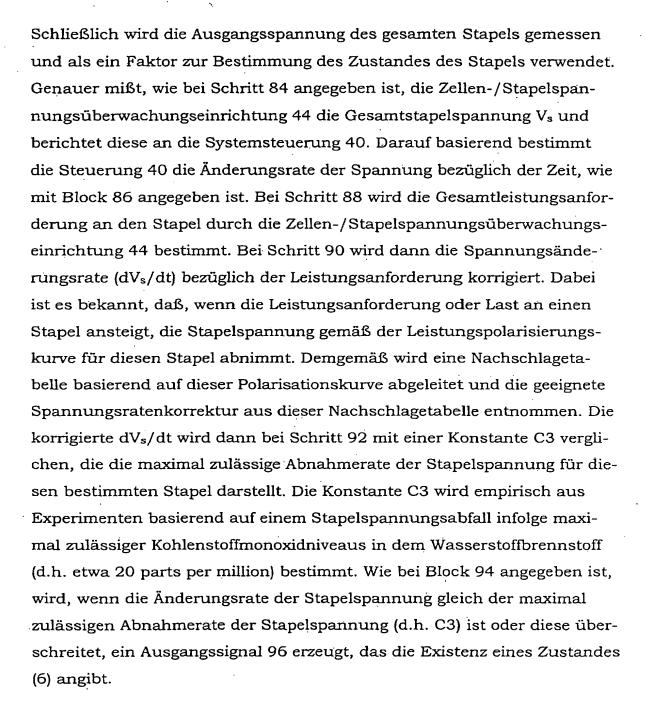


Die korrigierte Wasserstoffkonzentration wird auch mit einer Kalibrierungskonstante C2 verglichen, die den maximal annehmbaren Gesamtwasserstoffgehalt darstellt, der in dem Abgas zulässig ist. Dieser Wert C2 wird durch den Stapelkonstrukteur eingestellt und beträgt vorzugsweise nicht mehr als etwa 2 Vol.-%. Wie in Block 66 gezeigt ist, wird, wenn die Wasserstoffkonzentration in dem Abgas gleich der Konstante C2 ist oder diese überschreitet, ein Ausgangssignal 68 vorgesehen, das angibt, daß ein Zustand (2) existiert. Andererseits wird, wenn die Wasserstoffkonzentration kleiner als C2 ist, ein Ausgang 69 erzeugt, der angibt, daß ein Zustand (1) existiert.

Die Zellen-/Stapelspannungsüberwachungseinrichtung 44 tastet den gesamten Stapel 2 aus Zellen 4 ab, wobei die Einzelspannung (beispielsweise V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, etc.) für jede einzelne Zelle in dem Stapel wie auch für den gesamten Stapel gemessen wird. Diese Spannungen werden an die Steuerung 40 geliefert, die bestimmt, ob zwischen zwei beliebigen Zellen in dem Stapel ein erheblicher Spannungsunterschied auftritt. Wenn dies so ist, wird ein

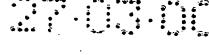


geeignetes Signal 82 geliefert. Dabei wird bei Schritt 70 die Spannung V1 über eine einzelne Zelle 4 in dem Stapel 2 gemessen. Die Spannung (V1) wird bei Schritt 72 gespeichert, und die Spannung in einer anderen (vorzugsweise benachbarten) Zelle in dem Stapel wird bei Schritt 73 gemessen. Der Unterschied AV zwischen der ersten gemessenen Spannung V<sub>1</sub> und der zweiten gemessenen Spannung V<sub>2</sub> wird dann bei Schritt 74 bestimmt und bei Schritt 76 eine solche Differenz mit einer Kalibrierungskonstante C4 verglichen, die die maximal annehmbare Spannungsdifferenz zwischen zwei beliebigen Zellen in dem Stapel darstellt. Diese annehmbare/zulässige Spannungsdifferenz C4 ist empirisch bestimmt und zeigt die normalen Spannungsänderungen von einer Zelle zu der nächsten in einem gesunden Brennstoffzellenstapel, und es wird erwartet, daß diese nicht mehr als ungefähr 100 Millivolt zwischen den Zellen beträgt. Der genaue Wert von C4 wird sich zu jedem Zeitpunkt gemäß der Polarisationskurve des Stapels unter verschiedenen Lastzuständen ändern, wie auf diesem Gebiet erfahrenen Benutzern bekannt ist. Welches ΔV zu einem gegebenen Zeitpunkt zulässig ist, wird durch eine Nachschlagetabelle bestimmt, die von der anwendbaren Polarisierungskurve für den bestimmten Stapel abgeleitet ist. Wenn eine Membran bricht, fällt die Spannung in der Zelle ab, in der der Bruch auftritt, und das AV für diese Zelle bezüglich einer anderen gesunden Zelle wird erheblich ansteigen. Es werden nur ΔV's in der negativen Richtung (d.h. Spannungsabfall) als wesentlich betrachtet. Daher wird, wie in Block 78 gezeigt ist, wenn  $\Delta V$  kleiner oder gleich C4 ist, ein Ausgang 80 erzeugt, der angibt, daß ein Zustand (5) existiert. Dies ist ein Zustand "ohne Problem". Andererseits wird, wenn  $\Delta V$ größer als C4 ist, ein Ausgang 82 erzeugt, der angibt, daß ein unerwünschter Zustand (4) (d.h. hohes ΔV) existiert.





Die Steuerung 40 enthält eine Anzahl von Subroutinenprogrammen, die durch verschiedene Kombinationen der oben erwähnten Zustände 1-7 ausgelöst werden. Beispielsweise werden, wenn Zustand 2, 3 und 6 nebeneinander vorliegen, unmittelbare Korrekturmaßnahmen gewährleistet und automatisch durchgeführt, um den Zustand einer hohen H2-Konzentration zu bessern. Dabei sendet, wenn ein "UND-Gatter" 104 die Koexistenz derartiger Zustände bestimmt, dieses ein Signal 98, das entweder den Benutzer alarmiert oder eine Subroutine/ein Programm auslöst, das automatisch startet, um das Problem beispielsweise dadurch zu korrigieren, das der Stapel abgeschaltet oder durch Öffnen/Schließen von Ventilen, Schaltern, etc. in dem Brennstoffzellensystem und der Umgebungsausrüstung in einer vorgeschriebenen Folge gedrosselt wird, wie es erforderlich sein kann, um die hohe Wasserstoffkonzentration zu bessern. Ähnlicherweise gibt, wenn die Zustände 4, 7 und 1 nebeneinander vorliegen, ein "UND-Gatter" 106 ein Signal 100 aus, das eine Subroutine auslöst, die ein Warnlicht beleuchtet, einen hörbaren Alarm ausgibt oder automatisch Schritte zur Verringerung der Wirkungen einer unannehmbaren Wasserstoffüberbrückung der Membran unternimmt, beispielsweise durch Isolierung der defekten Zelle, durch Rückdrosselung auf den Wasserstoffdruck oder Erhöhung des Kathodengasdruckes, und andere. Schließlich gibt, wenn die Zustände 1, 5 und 6 nebeneinander vorliegen, ein "UND-Gatter" 108 ein Signal 102 aus, das eine Subroutine auslöst, die ein Warnlicht beleuchtet, einen hörbaren Alarm ausgibt oder automatisch geeignete Korrekturmaßnahmen unternimmt, um die Leistungsverschlechterung des Stapels zu verringern. Beispielsweise kann in dem Fall einer Kohlenstoffmonoxidvergiftung eine Subroutine eingeleitet werden, die den Wasserstofffluß abschneidet, wenn der Stapel im Leerlauf ist, und Luft/O2 in den Anodenflußkanal leitet, um das Kohlenmonoxid von der Anode zu



entfernen. Danach wird der Prozeß umgekehrt und der Stapel an den Strom zurückgebracht. Eine H<sub>2</sub>O-Flutung kann andererseits durch Hindurchleiten überschüssiger Luft durch den Kathodenflußkanal gebessert werden.

Während die Erfindung unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen offenbart worden ist, ist keine Begrenzung darauf beabsichtigt, sondern der Schutzumfang der vorliegenden Erfindung ist nur durch die nachfolgenden Ansprüche festgelegt.



97 202 377.4

#### GENERAL MOTORS CORPORATION

G 4644 - Ks

#### **Ansprüche**

5

1. Verfahren, um die Leistungsfähigkeit eines Stapels (2) von H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>PEM-Brennstoffzellen (4) zu überwachen und den Anwender des
Stapels zu alarmieren und / oder eine Korrekturwirkung auszulösen, wenn sich die Leistungsfähigkeit auf ein unannehmbares Niveau verschlechtert, wobei der Stapel (2) eine Abgassammelleitung
(30) aufweist, die mit jeder der Zellen (4) in Verbindung steht und
Kathodenabgas von jeder der Zellen (4) aufnimmt, mit den Schritten, das:

15

10

 die Flußrate des Abgases in der Sammelleitung (30) bestimmt wird;

20

 die Konzentration an Wasserstoff in dem Abgas gemessen wird;

 die in Schritt 2 gemessene Wasserstoffkonzentration korrigiert wird, um die Wasserstoffkonzentrationen in dem Abgas auf Änderungen in der Flußrate zurückführbar zu machen;

25

4. aus der in Schritt 3 bestimmten korrigierten Wasserstoffkonzentration die Rate der Änderung der Wasserstoffkonzentration in dem Abgas in bezug auf die Zeit bestimmt wird (d.h. dH<sub>2</sub>/dt);



5. die in Schritt 4 bestimmte dH<sub>2</sub>/dt mit einem ersten vorher festgelegten Wert verglichen wird, der die maximal annehmbare Rate eines Wasserstoffanstiegs in dem Abgas darstellt;

5

6. ein erstes Signal von Schritt 5 ausgegeben wird, wenn dH<sub>2</sub>/dt gleich dem ersten vorher festgelegten Wert ist oder diesen überschreitet;

10

7. die korrigierte Wasserstoffkonzentration von Schritt 3 mit einem zweiten vorher festgelegten Wert verglichen wird, der den maximal annehmbaren Gesamtwasserstoffgehalt in dem Abgas darstellt;

15

8. ein zweites Signal von Schritt 7 ausgegeben wird, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration von Schritt 3 gleich dem zweiten vorher festgelegten Wert ist oder diesen überschreitet;

20

9. die Gesamtspannung (V<sub>s</sub>) über den Stapel (2) gemessen wird;

11.

 die Rate einer beliebigen Abnahme der Stapelspannung in bezug auf die Zeit bestimmt wird (dVs/dt);

die Leistungsanforderung an den Stapel (2) gelesen wird;

25

12. die in Schritt 10 bestimmte Rate der Stapelspannungsabnahme (dV<sub>s</sub>/dt) korrigiert wird, um Stapelspannungsänderungen auf die Leistungsanforderung zurückführbar zu machen;



13. die Rate der korrigierten Stapelspannungsabnahme von Schritt 12 mit einem dritten vorher festgelegten Wert verglichen wird, der die maximal annehmbare Rate der Abnahme der korrigierten Stapelspannung darstellt;

5

10

15

20

25

- 14. ein drittes Signal von Schritt 13 ausgegeben wird, wenn die korrigierte Stapelspannungsabnahme gleich oder größer als der dritte vorher festgelegte Wert ist; und
- 15. automatisch Korrekturmaßnahmen eingeleitet werden, um die Wasserstoffkonzentration in der Abgassammelleitung (30) zu verringern, wenn die Zustände, welche die ersten, zweiten und dritten Signale bewirken, nebeneinander vorliegen.
- 2. Verfahren, um die Leistungsfähigkeit eines Stapels (2) von H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-PEM-Brennstoffzellen (4) zu überwachen und den Anwender des Stapels zu alarmieren und / oder eine Korrekturwirkung auszulösen, wenn sich die Leistungsfähigkeit auf ein unannehmbares Niveau verschlechtert, wobei der Stapel (2) eine Abgassammelleitung (30) aufweist, die mit jeder der Zellen (4) in Verbindung steht und Kathodenabgas von jeder der Zellen (4) aufnimmt, mit den Schritten, das:
  - die Flußrate des Abgases in der Sammelleitung (30) bestimmt wird;
  - 2. die Konzentration an Wasserstoff in dem Abgas gemessen



wird;

5

10

15

- 3. die in Schritt 2 gemessene Wasserstoffkonzentration korrigiert wird, um die Wasserstoffkonzentrationen in dem Abgas auf Änderungen in der Flußrate zurückführbar zu machen;
- 4. aus der in Schritt 3 bestimmten korrigierten Wasserstoffkonzentration die Rate der Änderung der Wasserstoffkonzentration in dem Abgas in bezug auf die Zeit bestimmt wird (d.h.
  dH<sub>2</sub>/dt);
- die in Schritt 4 bestimmte dH<sub>2</sub>/dt mit einem ersten vorher festgelegten Wert verglichen wird, der die maximal annehmbare Rate eines Wasserstoffanstiegs in dem Abgas darstellt;
- 6. ein erstes Signal von Schritt 5 ausgegeben wird, wenn dH<sub>2</sub>/dt gleich dem ersten vorher festgelegten Wert ist oder diesen überschreitet;
- 7. die korrigierte Wasserstoffkonzentration von Schritt 3 mit einem zweiten vorher festgelegten Wert verglichen wird, der den maximal annehmbaren Gesamtwasserstoffgehalt in dem Abgas darstellt;
- 25 8. ein zweites Signal von Schritt 7 ausgegeben wird, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration von Schritt 3 gleich dem zweiten vorher festgelegten Wert ist oder diesen überschreitet;



- 9. die Gesamtspannung (Vs) über den Stapel (2) gemessen wird;
- die Rate einer beliebigen Abnahme der Stapelspannung in bezug auf die Zeit bestimmt wird (dV<sub>s</sub>/dt);

5

11. die Leistungsanforderung an den Stapel (2) gelesen wird;

10

12. die in Schritt 10 bestimmte Rate der Stapelspannungsabnahme (dV<sub>s</sub>/dt) korrigiert wird, um Stapelspannungsänderungen auf die Leistungsanforderung zurückführbar zu machen;

15

13.

12 mit einem dritten vorher festgelegten Wert verglichen wird, der die maximale annehmbare Abnahme der korrigierten Stapelspannung darstellt;

die korrigierte Rate der Stapelspannungsabnahme von Schritt

14. ein drittes Signal von Schritt 13 ausgegeben wird, wenn die korrigierte Stapelspannungsabnahme gleich oder größer als der dritte vorher festgelegte Wert ist;

20

15. die korrigierte Wasserstoffkonzentration von Schritt 3 mit einem vierten vorher festgelegten Wert verglichen wird, der die maximal annehmbare Wasserstoffkonzentration in dem Abgas darstellt, die auf eine Versickerung von Wasserstoffgas durch eine Membran (8) der Zelle (4) zurückführbar ist;

25

16. ein viertes Signal von Schritt 15 ausgegeben wird, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration den vierten vorher fest-



б

## gelegten Wert überschreitet;

5

20

25

- 17. ein fünftes Signal von Schritt 7 ausgegeben wird, wenn die korrigierte Wasserstoffkonzentration von Schritt 3 kleiner als der zweite vorher festgelegte Wert ist;
- 18. eine erste Einzelspannung V<sub>1</sub> einer ersten der PEM-Brennstoffzellen in dem Stapel (2) gemessen wird;
- 10 19. die erste Einzelspannung V1 gespeichert wird;
  - 20. eine zweite Einzelspannung V<sub>2</sub> einer zweiten der PEM-Brennstoffzellen (4) in dem Stapel (2) gemessen wird;
- 21. ein Unterschied ΔV zwischen der ersten Einzelspannung V<sub>1</sub> und der zweiten Einzelspannung V<sub>2</sub> bestimmt wird;
  - 22. der Unterschied ΔV von Schritt 21 mit einem fünften vorher festgelegten Wert verglichen wird, der den maximal annehmbaren Spannungsunterschied zwischen zwei beliebigen Einzelzellen (4) in dem Stapel (2) darstellt;
  - 23. die Schritte 18 22 für jede Einzelzelle (4) in dem Stapel (2) wiederholt werden;
  - 24. ein sechstes Signal von Schritt 23 ausgegeben wird, wenn der Spannungsunterschied ΔV zwischen zwei beliebigen Zellen in dem Stapel (2) kleiner oder gleich dem fünften vorher festge-



## legten Wert ist;

- 25. ein siebtes Signal von Schritt 23 ausgegeben wird, wenn der Spannungsunterschied ΔV größer als der fünfte vorher festgelegte Wert ist;
- 26. automatisch ein Alarm eingeleitet wird, daß ein unerwünschtes Wasserstoffleck in das Kathodenabgas vorliegt, wenn die Zustände, die die vierten, fünften und siebten Signale bewirken, nebeneinander vorliegen;
- 27. automatisch ein Alarm ausgelöst wird, daß sich eine Stapelleistungsfähigkeit verschlechtert, wenn die Zustände, die die dritten, fünften und sechsten Signale bewirken, nebeneinander vorliegen; und
- 28. automatisch Korrekturmaßnahmen eingeleitet werden, um die Wasserstoffkonzentration in der Abgassammelleitung (30) zu verringern, wenn die Zustände, die die ersten, zweiten und dritten Signale bewirken, nebeneinander vorliegen.

20

5.

10

15

